



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09078253 A**(43) Date of publication of application: **25.03.97**

(51) Int. Cl.

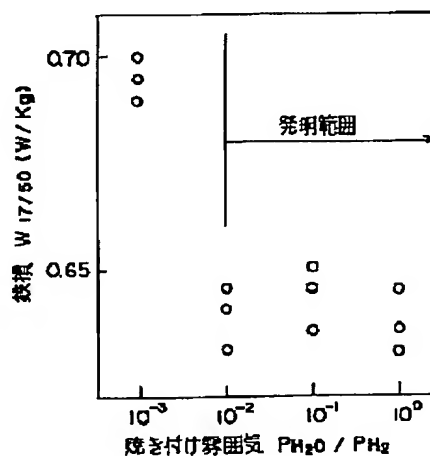
**C23C 22/00**  
**C21D 9/46**(21) Application number: **07235014**(22) Date of filing: **13.09.95**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**(72) Inventor: **FUJII HIROYASU**  
**YAMAZAKI SHUICHI**  
**MURAKAMI KENICHI**  
**USHIGAMI YOSHIYUKI**(54) **FORMATION OF INSULATING FILM ON  
GRAIN-ORIENTED SILICON STEEL SHEET**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a tension applied type insulating film without generating boundary roughening and to obtain good iron loss by applying a coating soln. to a grain-oriented silicon steel sheet free from inorganic mineral films and executing baking in a specified atmosphere.

**SOLUTION:** A grain-oriented silicon steel sheet subjected to finish annealing in which the formation of inorganic mineral films such as forsterite is prevented or they are removed after formation is applied with a coating soln., e.g. essentially consisting of phosphate and colloidal silica, which is baked to form a tension applied type insulating film essentially consisting of amorphous one. At this time,  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  ( $P_{H_2O}$  and  $P_{H_2}$  respectively denote the steam partial pressure and hydrogen partial pressure in the atmosphere) in the atmosphere where the above baking is executed is regulated to  $^3 10^{-2}$ . Thus, an insulating film is formed without generating boundary roughening between the steel sheet and the same to obtain low iron loss value.



特開平9-78253

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 22/00			C 2 3 C 22/00	B
C 2 1 D 9/46	5 0 1		C 2 1 D 9/46	5 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-235014

(22) 出願日 平成7年(1995)9月13日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 藤井 浩康

北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 山崎 修一

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 村上 健一

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

最終頁に続く

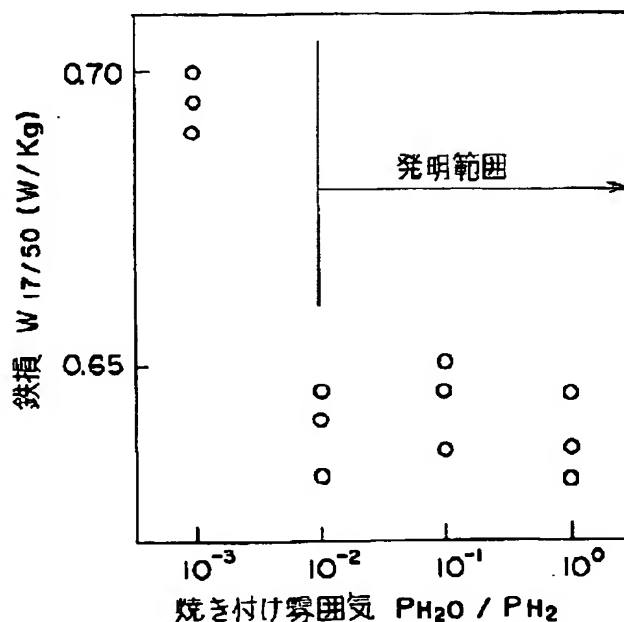
(54) 【発明の名称】 一方向性珪素鋼板の絶縁皮膜形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 無機鉱物質皮膜のない一方向性珪素鋼板に対し、張力付与型の絶縁皮膜を鉄損劣化を防止して形成する方法を提供する。

【解決手段】 張力付与型絶縁皮膜用のコーティング液の焼き付けを施す雰囲気の水蒸気と水素の分圧比率を制御して絶縁皮膜を形成させる。

【効果】 鋼板と絶縁皮膜との間に起こる界面荒れを防止できるので良好な鉄損を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅板表面に無機鉍物質皮膜のない仕上げ焼鈍済み一方向性珪素銅板にコーティング液を塗布し、焼き付けることによって非晶質主体の張力付与型絶縁皮膜を形成する方法において、コーティング液の焼き付けを行う雰囲気中の $P\ H_2\ O / P\ H_2$  ( $P\ H_2\ O$ ,  $P\ H_2$  はそれぞれ雰囲気中の水蒸気分圧と水素分圧)を $10^{-2}$ 以上として銅板と張力付与型絶縁皮膜との間に生ずる界面荒れを防止することを特徴とする一方向性珪素銅板の絶縁皮膜形成方法。

【請求項2】 張力付与型の絶縁皮膜を形成させるコーティング液がリン酸塩とコロイド状シリカを主体とすることを特徴とする請求項1に記載の一方向性珪素銅板の絶縁皮膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォステライト ( $Mg_2\ Si\ O_4$ ) 等の無機鉍物質皮膜の生成を意図的に防止して製造した仕上げ焼鈍済みの一方向性珪素銅板や、フォステライト等の無機鉍物質皮膜を酸洗等の手段で除去したり、さらには鏡面ないしはそれに近い状態に調製した仕上げ焼鈍済みの一方向性珪素銅板に対し、良好な鉄損を得ることができるよう張力付与型の絶縁性皮膜を形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一方向性珪素銅板は磁気鉄芯材料として多用されており、特にエネルギーロスを少なくするために鉄損の少ない材料が求められている。この鉄損の低減には銅板に張力を付与することが有効であることから、銅板に比べ熱膨張係数の小さい材質からなる皮膜を高温で形成することによって銅板に張力を付与し、鉄損低減が図られてきた。仕上げ焼鈍工程で銅板表面の酸化物と焼鈍分離剤とが反応して生成するフォステライト系皮膜は、銅板に張力を与えることができ、皮膜密着性も優れている。

【0003】 さらに、特開昭48-39338号公報で開示されたコロイド状シリカとリン酸塩を主体とするコーティング液を焼き付けることによって絶縁皮膜を形成する方法は、銅板に対する張力付与の効果が大きく、鉄損低減に有効である。したがって、仕上げ焼鈍工程で生じたフォステライト系皮膜を残した上で、リン酸塩を主体とする絶縁皮膜を形成することが一般的な一方向性珪素銅板の製造方法となっている。

【0004】 一方、近年、フォステライト系皮膜と地鉄の乱れた界面構造が、鉄損に対する皮膜張力効果をある程度減少させていることが明らかになってきた。そこで、例えば、特開昭49-96920号公報に開示されている如く、仕上げ焼鈍工程で生ずるフォステライト系皮膜を除去したり、さらに鏡面化仕上げを行った後、改めて張力皮膜を形成させることにより、さらなる鉄損

低減を試みる技術が開発された。

【0005】 しかしながら、上記絶縁皮膜はフォステライトを主体とする皮膜の上に形成した場合は、かなりの皮膜密着性が得られるものの、フォステライト系皮膜を除去したり、あるいは仕上げ焼鈍工程で意図的にフォステライト形成を行わなかったものに対しては皮膜密着性が十分ではない。

【0006】 フォステライト系皮膜の除去を行った場合は、コーティング液を塗布して形成させる張力付与型絶縁皮膜のみで所要の皮膜張力を確保する必要があり、必然的に厚膜化しなければならず、より一層の密着性が必要である。

【0007】 したがって、従来の皮膜形成法では鏡面化の効果を十分に引き出すほどの皮膜張力を達成することは困難であり、十分な鉄損低減が図られていなかった。そこで、特開平5-287546号公報において、銅板表面にフォステライト系皮膜のない一方向性珪素銅板に対し、リン酸塩とコロイド状シリカを主成分とするコーティング液の塗布、焼き付けを行う際の雰囲気中に水素を含有させ、張力付与型の絶縁皮膜を形成させる方法が開示された。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平5-287546号公報において開示された技術については次に述べるような問題点があった。該公報には絶縁皮膜の焼き付けを行う雰囲気中に水素を含有させることによって、皮膜密着性が確保できることが述べられている。この方法によって皮膜密着性はそれなりに改善される。しかしながら、焼き付け雰囲気中の水素分圧を制御しただけでは安定した鉄損低減効果が得られないという問題点があった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述の問題点を解決し、無機鉍物質皮膜のない仕上げ焼鈍済みの一方向性珪素銅板に対し、良好な鉄損を得ることができるよう張力付与型の絶縁性皮膜を形成させる方法である。

## 【0010】 本発明の要旨は次の通りである。

(1) 銅板表面に無機鉍物質皮膜のない仕上げ焼鈍済み一方向性珪素銅板にコーティング液を塗布し、焼き付けることによって非晶質主体の張力付与型絶縁皮膜を形成する方法において、コーティング液の焼き付けを行う雰囲気中の $P\ H_2\ O / P\ H_2$  ( $P\ H_2\ O$ ,  $P\ H_2$  はそれぞれ雰囲気中の水蒸気分圧と水素分圧)を $10^{-2}$ 以上として銅板と張力付与型絶縁皮膜との間に生ずる界面荒れを防止することを特徴とする一方向性珪素銅板の絶縁皮膜形成方法。

(2) 張力付与型の絶縁皮膜を形成させるコーティング液がリン酸塩とコロイド状シリカを主体とすることを特徴とする(1)に記載の一方向性珪素銅板の絶縁皮膜形成方法。

【0011】以下、発明の詳細について説明する。発明者らは鉄損値に対し、雰囲気中の水素分圧 ( $P_{H_2}$ ) だけでなく水蒸気分圧 ( $P_{H_2O}$ ) も影響するのではないかと予想した。そこで、次のような手順で検討を行い、鉄損値に対する焼き付け雰囲気 ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) の影響を調べた。まず、仕上げ焼鈍済みの一方向性珪素鋼板の表面に生成しているフォステライト系皮膜を酸洗によって除去し、さらに化学研磨を施すことによって表面を鏡面化した。

【0012】次に、この鋼板に対し、リン酸アルミニウムとコロイド状シリカを主成分とするコーティング液を塗布し、850℃で120秒間焼き付けし、非晶質の張力付与型絶縁皮膜を形成させた。この焼き付けの際、雰囲気中の  $P_{H_2O}$  と  $P_{H_2}$  の両方を調整した。最後に、皮膜付き試料の鉄損値を測定した。

【0013】結果をまとめたものが図1である。図1から低い鉄損値を得るためには焼き付け雰囲気の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  を  $10^{-2}$  以上にした時、低い(優れた)鉄損値を得ることができることがわかる。

【0014】なお、鉄損値の測定はレーザー照射法による磁区制御処理を施し、かつ磁束密度(一般に  $B_8$  で代表される)が1.93テスラ前後の試料について行った。一般に、一方向性珪素鋼板の鉄損値は試料の磁区の大きさと磁束密度の影響を受ける。そのため、磁区制御を施し磁区の大きさが等しく、かつ磁束密度についてもほぼ同じ値の試料について鉄損値を測定し比較した。これによって鉄損値に対する焼き付け雰囲気の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  の影響のみを抽出できる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明における張力付与型の絶縁皮膜はその大部分が非晶質である。発明者らは皮膜の非晶質状態に対して焼き付け雰囲気の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が次のように作用するのではないかと推測している。 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が  $10^{-2}$  以上の雰囲気中で焼き付けた場合、皮膜は非晶質状態のまま様に鋼板を被覆している。

【0016】ところが、 $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が  $10^{-2}$  未満の雰囲気中で焼き付けた場合、皮膜の一部が結晶化し微小\*

\*なクラックが入る。一旦、皮膜に微小なクラックが入るとこのクラックを介して鋼板表面が雰囲気の影響を受け、その結果ある種の界面荒れが発生し、良好な鉄損値が得られないものと推測している。

#### 【0017】

【実施例】Siを3.25%含有する最終板厚0.23mmに冷間圧延された珪素鋼板に対し、脱炭焼鈍を行った。この時、鋼板表面には  $SiO_2$  を含む酸化層が形成される。ついで、この鋼板に対し、 $MgO$  を主体とする焼鈍分離剤を塗布し、最終仕上げ焼鈍を行った。このようにして焼鈍した一方向性珪素鋼板表面にはフォステライトを主体とする皮膜が存在している。

【0018】このフォステライト系皮膜付きの鋼板を硫酸とフッ化アンモニウムの水溶液に浸漬することによりフォステライト系皮膜を除去し、さらにフッ酸と過酸化水素の混合水溶液中で化学研磨し表面を鏡面状態に仕上げた。

【0019】次に、この鋼板表面に濃度20%のコロイド状シリカの懸濁液100ml、濃度50%のリン酸アルミニウム溶液100ml、無水クロム酸5gからなるコーティング液を溝付きロールによって片面当たり9g/m<sup>2</sup>塗布し、水素5%、窒素95%、露点-20℃で  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が  $2.5 \times 10^{-2}$  の雰囲気と水素75%、窒素25%、露点-20℃で  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が  $0.2 \times 10^{-2}$  の雰囲気中で850℃、120秒間焼き付け、リン酸アルミニウムを主体とする皮膜を形成させた。最後にレーザー照射法による磁区制御を施し、鉄損を測定した。

【0020】結果を表1に示す。焼き付け雰囲気の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が  $0.2 \times 10^{-2}$  である比較例に比べ、焼き付け雰囲気の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  が  $2.5 \times 10^{-2}$  である本発明の方が鉄損値が低く優れている。本発明の一例について説明したが、勿論本発明はかかる実施例に限定されない。

#### 【0021】

【表1】

	焼き付け雰囲気の $P_{H_2O}/P_{H_2}$	磁束密度 $B_8$ (テスラ)	鉄損: $W_{17/50}$ (W/kg)
本発明	$2.5 \times 10^{-2}$	1.93	0.63
比較例	$0.2 \times 10^{-2}$	1.93	0.71

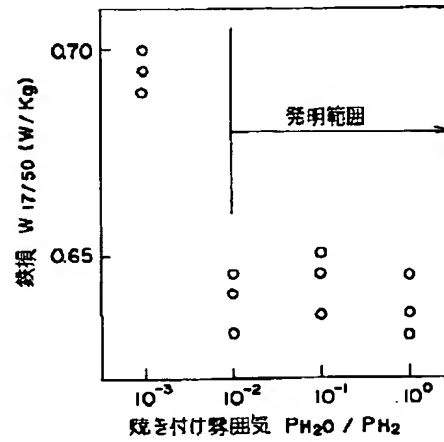
#### 【0022】

【発明の効果】本発明によって界面荒れを起こさず、非晶質の張力付与型絶縁皮膜を形成できるので、低い(優れた)鉄損値を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】鉄損値に及ぼす張力付与型絶縁皮膜を焼き付け時の雰囲気中の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  の影響を示す図表である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 牛神 義行  
 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技  
 術開発本部内